

(11)Publication number : 06-211977  
(43)Date of publication of application : 02.08.1994

**C08G 64/24**

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(72)Inventor : TAMURA MITSUHIKO  
AKIHARA ISAO  
OTA MASARU  
SUGIMOTO KENICHI

**CONSTITUTION:** This polycarbonate resin is obtd. by subjecting a dihydric phenol and phosgene to interfacial polymn. and stopping the reaction by adding ammonia at the polymn. step when the attempted mol.wt. is reached. Ammonia is added when the viscosity-average mol.wt. of the resulting polycarbonate reaches 5,000-100,000. The amt. of ammonia added is 0.2-50mol, pref. 1-10mol. based on 1mol of remaining chloroformate groups.

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211977

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51)Int. Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 C 64/24

識別記号

NPV

庁内整理番号

9382-4J

FI

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-5951

(22)出願日 平成5年(1993)1月18日

(71)出願人 000005888

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 田村 光彦

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(72)発明者 秋原 勲

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(72)発明者 太田 勝

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化成株式会社黒崎工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 末端に水酸基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法

(57)【要約】

【構成】 二価のフェノール類とホスゲンとから界面重合法により芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたり、重合過程で目的の分子量に達した時点でアンモニアを添加し、重合反応を停止することを特徴とする末端に水酸基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【効果】 本発明の方法により比較的簡単な方法によって末端に水酸基を有する所望の分子量のポリカーボネートを製造することが可能となる。末端に水酸基を有するポリカーボネートは反応性に富み、ブロック共重合体等のポリマーアロイの原料として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 二価のフェノール類とホスゲンとから界面重合法により芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたり、重合過程で目的の分子量に達した時点でアンモニアを添加し、重合反応を停止することを特徴とする末端に水酸基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

【請求項2】 請求項1の方法において、ポリカーボネートの粘度平均分子量が5000～100000に達した時点でアンモニアを添加することを特徴とする請求項1記載の芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は末端にフェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 水及び水不混和性有機溶媒系においてホスゲンと二価フェノールを縮合して芳香族ポリカーボネートを製造する際に、末端停止剤として一価のフェノールを存在させることにより任意の分子量のポリカーボネートを製造できることは一般に知られる（シュネル著「ポリカーボネートの化学と物理」p. 39 ジョン・ウィリー出版1964年）。この様な方法によって得られたポリカーボネート樹脂の末端基のほとんどは停止剤として用いた一価のフェノールの残基になるので、通常は反応性を有しない。

【0003】 一方、末端に反応し得る官能基を有するポリカーボネートはブロック共重合体の原料として注目され、反応性の高い水酸基を末端に有するポリカーボネートの製造方法が望まれていた。また、ポリマーアロイの分野においても、反応性を有するポリカーボネートをポリアミド、ポリエステル等導入することによって、熱安定性、耐衝撃性を改善できる事が知られる（島岡典昭、工業材料1990、38、38。保坂範夫、プラスチックエージ1991、147。）。

【0004】 しかし、末端に水酸基であるポリカーボネートの製法に関しては、pHを10乃至12に維持するオリゴマーの製造法（特公平2-29064）、反応性の異なる2つの水酸基を有する末端停止剤を用いる方法（特開平2-245022）、脂肪族ジオール類とのエステル交換を行う方法（特開昭61-272230）、水酸基をその保護基となる末端停止剤を用いて保護し、重合終了後に脱保護する方法（特開昭63-308034）等が知られているが、pHのコントロールによる方法では高分子量のポリカーボネート生成が困難であり、保護基を用いた方法は製造工程が複雑になる為に実用的でない。脂肪族水酸基を導入する方法も耐熱性や強度等の物性低下や共重合の際の反応性低下が問題になる。すなわち、末端に水酸基を有する所望の分子量の芳香族ポ

リカーボネートを一段階で製造する方法は知られていなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、およそ20乃至400量体の任意の重合度を有し末端にフェノール性水酸基を有する芳香族ポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

## 【0006】

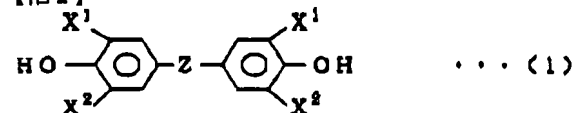
【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意検討の結果、ホスゲンと二価フェノール類を原料にして界面重合法でポリカーボネートを製造する際、粘度平均分子量が5000乃至100000の任意の重合度に達した時点でアンモニアを添加し、重合を停止する方法により末端に水酸基を有する高重合度のポリカーボネートが得られることを見出した。

【0007】 すなわち、本発明の要旨は、二価のフェノール類とホスゲンとから界面重合法により芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するにあたり、重合過程で目的の分子量に達した時点でアンモニアを添加し、重合反応を停止することを特徴とする末端に水酸基を有する芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法に存する。以下、本発明を詳細に説明する。本発明では、水及び水不混和性有機溶媒中二価フェノールとホスゲンとを重縮合する界面重合法を用いる。

【0008】 本発明でいう水不混和性有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アニソール、ジフェニルエーテル等の芳香族エーテル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素を挙げる事が出来るが、この中でジクロロメタンが最も好ましい。原料モノマーである二価のフェノール系化合物としては、通常一般式(1)で表されるビスフェノール類が用いられる。

## 【0009】

## 【化1】



【0010】 上記の一般式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は水素、ハロゲン、低級アルキル基であり、Zは炭素数9以下の直鎖あるいは分岐アルキレン基またはO、S、CO、SO<sub>2</sub>で示される結合を意味する。代表的な化合物としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス

(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン及びこれらの芳香環上の水素をハロゲンまたはメチル基等の炭化水素基に置換した化合物が挙げられる。

【0011】本発明の最初の工程では、二価のフェノール系化合物を溶解した苛性アルカリ水溶液に水不混和性有機溶媒とホスゲンを導入して低重合度のポリカーボネートオリゴマーを得る。得られたクロロホーマート末端を有するポリカーボネートオリゴマーは、重縮合により更に高分子量化することが可能である。オリゴマーの製造とその後の重合は続けて行うことも可能であり、一旦オリゴマーの有機溶媒溶液を水相と分液し、次いでこれに新たなアルカリ水溶液を加えて重合を進めることも可能である。

【0012】重合の際、水相の苛性アルカリ濃度は0.1乃至10規定、好ましくは0.5〜5規定に調製する。苛性アルカリの濃度が低過ぎると重合は進行しないし、高過ぎるとポリマーの加水分解が進行する。また、オリゴマーの全ての末端基が苛性アルカリと反応した後0.1〜0.5規定の苛性アルカリが残る様に過剰の苛性アルカリを用いる。分液性や反応槽の大きさを考慮すると水相の量は有機相に対して10〜50容量%となることが好ましい。

【0013】反応温度、圧力は特に限定されないが、重合の反応速度を考慮すると0〜100℃の温度で行うことが望ましい。到達する分子量を制御する為、通常は無触媒で重合を行うが、反応速度を早める為に界面活性触媒を用いることも可能である。界面活性触媒にはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ(n-ブチル)アミン、ピリジン、N,N-ジエチルアニリン等の三級アミンや塩化ベンジルトリメチルアンモニウム等のアンモニウム塩が考えられるが、中でも入手し易く取扱いが容易なトリエチルアミンが好ましい。

【0014】本発明では、ポリマーの粘度平均分子量が5000〜100000の目的の重合度に達した時点でアンモニアを添加することにより、分子量は殆ど変えずに末端に水酸基を有する芳香族ポリカーボネートが得られる。アンモニアの使用量は残存するクロロホーマート基に対して0.2〜50倍モル当量、好ましくは等モル〜10倍モル当量である。尚、アンモニアの添加方法は特に制限はなく、ガス状で添加することも可能だが、水溶液として添加するのが取扱い上好ましい。

【0015】アンモニアを添加してからは、5分〜5時間攪拌を続けて反応が完結するまで水酸基を生成させることが好ましい。反応の終了時点で、水相を分離除去するか残存アルカリが完全に中和され酸性を呈するまで酸を加える。この時用いる酸として塩酸、硫酸、硝酸、燐酸等の無機酸類や酢酸、蓚酸等の有機酸類が挙げられる。

【0016】ポリマーの単離は通常の方法に従って行われる。即ち、有機相を脱塩水で繰り返し洗浄した後、溶

媒を除去してポリマー固形物を得る。末端水酸基の量を調節したい場合は、4-(t-ブチル)フェノール等の単官能フェノール化合物を末端停止剤として使用することができる。この場合は重合時に単官能フェノールを添加した後、目的分子量に到達した時点でアンモニアを添加する。

【0017】本発明の方法により、末端にフェノール性水酸基を有するポリカーボネート樹脂を所望の分子量で、しかも簡便な方法により取得することができる。

【0018】

【実施例】以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を逸脱しない限りこれら実施例により何ら限定されるものではない。尚、以下の実施例で得られたポリマーの性状分析は、下記の方法で行った。

【0019】1. 粘度平均分子量

ポリマーをジクロロメタン溶媒中に約6g/lの濃度になるよう溶解し、20℃の恒温水槽中でウベローゲ型粘度計を用いて粘度を測定した。粘度の分子量換算は以下に示すシュネルの式に従った。

【0020】

【数1】 $M_v = 51400 \times [\eta]^{1.205}$

【0021】2. 末端クロロホーマート基の定量

クロロホーマート基の残存量に応じポリマーをジクロロメタン溶媒中に0.05乃至5g/lの濃度まで溶解し、4-(ニトロベンジル)ピリジンを0.8g/lの濃度となる様に添加して発色させる。得られた着色溶液の440nmでの吸光度を測定して、0.2乃至20μeq/lのクロロ蟻酸フェニル標準液の吸光度から得られたファクターを使ってクロロホーマート基量に換算した。

【0022】3. 末端水酸基の定量

末端基の残存量に応じてポリマーを約1v%酢酸酸性のジクロロメタン溶媒に0.05〜5g/lの濃度で溶解し、四塩化チタンを約1v%の濃度となる様に添加する。得られた着色溶液の480nmでの吸光度を測定して20乃至120μeq/lのビスフェノールA標準液の吸光度から得られたファクターを使って水酸基量に換算した。

【0023】4. 分子量分布  $M_w/M_n$

ポリマーをテトラヒドロフラン溶媒中に5g/dlの濃度で溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(40℃の恒温槽中、TSKゲルカラム、溶離液テトラヒドロフラン)を用いて単分散ポリスチレン換算で求めた。

5. 核磁気共鳴スペクトル ( $^1H-NMR$ )

ポリマー約30mgを重クロロホルム約5mlに溶解した試料を内径5mmの測定管に入れて日本電子α-400(400MHz、スキャン32回)にて測定した。δ値の基準にはテトラメチルシランを用い、0ppmとした。

【0024】6. 赤外スペクトル (IR)  
日本分光FT/IR-7000を用いポリマー濃度が約5wt%のジクロロメタン溶液を隙間が0.2mmのNaClセルに入れ400~4000cm<sup>-1</sup>での測定を行った。

【0025】(オリゴマーの調製) 2, 2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン20.3g/時、ハイドロサルファイトナトリウム23mg/時、水酸化ナトリウム7.3g/時、脱塩水124g/時の流量で内容積100mlの攪拌槽に導入して35℃で攪拌溶解した後、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) でライニングされた内径6mm、長さ125cmの管型反応器にホスゲン9.9g/時、ジクロロメタン67.2g/時と共に導入した。得られたオリゴマー溶液は分液して下層の有機相を重合に用いた。オリゴマー濃度は27wt%であり、末端クロロホーメート基1985μeq/g、末端水酸基998μeq/gを有していた。

【0026】(実施例-1) 3段の2枚タービン翼 (d/D=0.5、下2段は45°かき下げ) を備えた2リットルセパラブルフラスコ中に上記のオリゴマー溶液952mlとジクロロメタン588mlを加えてオリゴマーの濃度を16重量%に希釈した。フラスコの内温を30℃に保持して2.5規定の苛性ソーダ水溶液460mlを加え、1000rpmで2時間攪拌した。(尚、この時点でサンプリングして35重量%塩酸を加えて重合反応を停止させ、このものの分子量及び末端基濃度を測定した。この結果を、アンモニア添加前の値とした。)

【0027】その後、28重量%アンモニア水溶液を40ml添加し、さらに30分間攪拌を続けた後35重量%塩酸を約70ml加えた。20分後に攪拌を停止し、静置分液した。下層の有機相を抜き出して約600mlの脱塩水を加え攪拌・洗浄を行った。この操作を2回繰り返して中性となった有機相を蒸溜塔を備えた小型ニーダーを用いて70℃で攪拌し、溶媒を除去して粉化した。得られた粉体は120℃の通風乾燥器中で12時間乾燥した。乾燥した粉体の粘度平均分子量は16400であり、末端にクロロホーメート基を0.01μeq/gと水酸基172μeq/gを有し、分子量分布 (Mw/Mn) は2.88であった。<sup>1</sup>H-NMRでは水酸基のピークがδ値4.8ppmに現れ、IRではカルボニル基の吸収が1775cm<sup>-1</sup>に確認された。尚、アンモニア

添加前の粘度平均分子量は16000、末端クロロホーメート基198μeq/g、末端水酸基5μeq/gであった。これらの結果を表-1に示した。

【0028】(実施例-2~3) 実施例-1に準じて反応操作を行った。但し、アンモニア水を加える迄の重合時間を3時間 (実施例-2) 及び3時間30分 (実施例-3) に延ばして到達する粘度平均分子量を各々22000、27000に変えた。生成ポリマーの物性を表-1にまとめた。

【0029】(実施例-4~5) 実施例-1に準じて重合を行った際、添加するアンモニア水溶液の量を4ml (実施例-4) 及び2ml (実施例-5) に変えたところ、生成する水酸基の量にも減少が見られた。生成ポリマーの分析値を表-1にまとめた。

(実施例-6) 実施例-1に準じて重合を行った後、反応を終了する際に加える35重量%塩酸の量を150mlに変えた。過剰の塩酸を加えても末端水酸基の量に変化は見られなかった。ポリマー分析値を表-1にまとめた。

【0030】(比較例-1) 6枚タービン翼を備えた内容積1リットルのセパラブルフラスコ中に、前述のオリゴマー溶液476mlとジクロロメタン293mlを加えて濃度を16重量%に希釈した。フラスコの内温を30℃に保持して2.5規定の苛性ソーダ水溶液230mlを加え、1200rpmで攪拌した。40分後にトリメチルアミン0.53gを加え更に20分間攪拌を続けた後、35重量%塩酸を約30ml加えて5分間攪拌してから攪拌を止めた。静置分液後、下層の有機相を取り出して約300mlの脱塩水を加え10分間攪拌・洗浄した。この操作を2回繰り返した後、中性となった有機相を蒸溜塔を備えた小型ニーダー中で70℃、70rpmで攪拌して粉化した。得られたポリカーボネート粉体は120℃の通風乾燥器中で12時間乾燥した。粉体の粘度平均分子量は26400であり、末端にはクロロホーメート基0.24μeq/g、水酸基107μeq/gを有していた。トリメチルアミン添加前の粘度平均分子量は8200であり、末端のクロロホーメート基559μeq/g、水酸基95μeq/gであった。

【0031】

【表1】

表 - 1

実験 No.	比較例 - 1		実施例 - 1		実施例 - 2		実施例 - 3		実施例 - 4		実施例 - 5		実施例 - 6	
	添加前	添加後	添加前	添加後	添加前	添加後	添加前	添加後	添加前	添加後	添加前	添加後	添加前	添加後
TMAL 阻, 添加前後														
粘度平均分子量	8200	22200	16000	16400	23300	22000	27400	26600	19500	20300	16400	18500	16500	17100
末端カルボキシル基 ( $\mu\text{eq/g}$ )	559	0.289	188	0.01	155	0.01	122	0.01	165	0.005	170	2	185	0.05
末端水酸基 ( $\mu\text{eq/g}$ )	85	107	5	172	8	143	2	120	8	105	8	62	4	132

【0032】

【発明の効果】本発明の方法により比較的簡単な方法によって末端に水酸基を有する所望の分子量のポリカーボ

ネートを製造することが可能となる。末端に水酸基を有するポリカーボネートは反応性に富み、ブロック共重合体等のポリマーアロイの原料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 賢一

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱  
化成株式会社黒崎工場内